

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-371136

(43)Date of publication of application : 26.12.2002

(51)Int.CI. C08J 3/12
C08J 5/00
C08L 15/00
C08L 23/10
C08L 91/00

(21)Application number : 2001-182213 (71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 15.06.2001 (72)Inventor : MAEDA MIZUHO
SASAKI HIROMITSU
WADA KOICHI
ISHII MASAO

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER PELLET AND MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic elastomer pellet having excellent blocking resistance.

SOLUTION: The thermoplastic elastomer pellet is produced by melting and mixing (1) 100 pts.wt. of a hydrogenated styrenic elastomer with (2) \leq 3,000 pts.wt. of a softening agent for rubber and/or (3) \leq 10,000 pts.wt. of polypropylene. (A) 100 pts.wt. of pellet of the thermoplastic elastomer composition is coated with (B) 0.01-5 pts.wt. of polypropylene fine powder having an average particle diameter of \leq 150 μ m. A molded article having excellent transparency can be produced by the use of the pellet.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

**JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The thermoplastic-elastomer pellet with which mean particle diameter ***** (ed) the polypropylene particle (B) 0.01 150 micrometers or less – 5 mass sections in the pellet 100 mass section of the thermoplastic-elastomer constituent (A) obtained to the hydrogenation styrene system elastomer (1) 100 mass section by carrying out melting mixing of below the softener (2) 3,000 mass section for rubber, and/or below the polypropylene (3) 10,000 mass section.

[Claim 2] The thermoplastic-elastomer pellet according to claim 1 whose haze of a sheet with a thickness of 2mm which carried out melting shaping, and which was obtained is 20% or less.

[Claim 3] Mold goods obtained by carrying out melting shaping of the thermoplastic-elastomer pellet according to claim 1 or 2.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the mold goods which consist of the thermoplastic-elastomer pellet and this pellet which can offer the mold goods which are excellent in transparency about the thermoplastic-elastomer pellet which is excellent in blocking resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although it has rubber elasticity in ordinary temperature in recent years, a vulcanization process is not needed, but the thermoplastic elastomer in which fabrication and recycle are possible is used abundantly like thermoplastics in fields, such as autoparts, household-electric-appliances components, a wire covering, medical-application components, miscellaneous goods, and footwear. Such thermoplastic elastomer is excellent in thermal resistance, oilproof [heat-resistant aging nature or oilproof], weatherability, abrasion resistance, etc., and attracts attention also as alternate material of plasticized-polyvinyl-chloride resin etc. The hydrogenation styrene system elastomer which used the hydrogenation object of the block copolymer of a styrene-conjugated diene compound also in thermoplastic elastomer By considering as the molding material which added polyolefin resin, such as a softener for rubber, and polypropylene, an inorganic filler, etc. Are conventionally processible into a moldings using well-known approaches, such as extrusion molding, injection molding, blow molding, compression molding, and calender shaping. Since there is also no problem of generating of harmful matter, such as dioxin, in the case of incineration, it is used in large fields, such as components for automobiles, household electric appliances, stationery, sporting goods, and miscellaneous goods.

[0003] Moreover, the thermoplastic elastomer obtained by blending the softener for rubber and/or polypropylene with a hydrogenation styrene system elastomer, and carrying out melting mixing is widely used for the application which harnessed the transparency of a medical-application way, a cladding material, a packing material, a toy, etc. besides the application which became the ingredient which was excellent in transparency depending on the compounding ratio, and was described above. However, although adjustment of workability or a degree of hardness can be attained if the softener for rubber and/or polypropylene are blended with a hydrogenation styrene system elastomer, the pellets which corned and obtained this may carry out ** arrival (blocking), or supply to the fabrication machine of this pellet may become difficult.

[0004] In order to improve such blocking nature, generally inorganic fillers, such as a silica and talc, metal soap, such as calcium stearate, etc. are ******(ed) on a pellet, and blocking is prevented in many cases. Moreover, in the thermoplastic elastomer which consists of a hydrogenation block copolymer, polyolefin resin, and a straight-mineral-oil system softener, the adhesiveness of the front face of the pellet by exudation of a straight-mineral-oil system softener or mold goods is mainly prevented, and in order to improve the stickiness of the ** arrival (blocking) phenomenon of a thermoplastic-elastomer pellet and a mold-goods front face resulting from this adhesion, the adhesion prevention thermoplastic-elastomer constituent which added the higher-fatty-acid amide as an antiblocking agent is indicated by JP,62-81443,A.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in case the hydrogenation styrene system elastomer which used metal soap, a higher-fatty-acid amide, etc. as the antiblocking agent, and ******(ed) them is processed into a moldings by the thermoplastic elastomer used as the base using conventionally well-known approaches, such as extrusion molding, injection molding, blow molding, and compression molding, the dirt on the front face of metal mold may be generated in the forming cycle which uses especially metal mold, such as injection molding. The dry area on the front face of mold goods by about [leading to increase of the washing frequency of metal mold] and dirt generates this metal mold contamination, and transparency may be spoiled as a result. Moreover, the transparency and the appearance of mold goods may be spoiled because these antiblocking agents carry out bleed out to a mold-goods front face after shaping, or mold goods may color. Moreover, since it becomes the inclination for the transparency of mold goods to be spoiled although there is no above metal mold contamination when an inorganic filler is used as an antiblocking agent, for the application which harnessed transparency, it becomes a problem.

[0006] This invention is made in view of the above-mentioned conventional technique, and does not have blocking of the thermoplastic-elastomer pellets which used the hydrogenation styrene system elastomer as the base, and manufacture of mold goods aims at offering an easy thermoplastic-elastomer pellet, without producing metal mold dirt, also in case the mold goods obtained using this pellet are manufactured.

[0007] Moreover, it is good and this invention also aims the surface characteristic of mold goods at offering the thermoplastic-elastomer pellet which can manufacture the mold goods which have especially transparency and which used the hydrogenation styrene system elastomer as the base, in order that there may be no dirt of metal mold.

[0008] Moreover, this invention aims at offering the thermoplastic-elastomer mold goods which are excellent in transparency and which used the hydrogenation styrene system elastomer as the base.

[0009]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention persons' examining in a detail the blocking property of the pellet which consists of a constituent which blended the softener for rubber, and/or polypropylene with the hydrogenation styrene system elastomer, a header and this invention were completed for that blocking can be prevented by ******(ing) the polypropylene particle which has specific mean particle diameter on this pellet, and the mold goods which consist of a pellet which did in this way and prevented

blocking being excellent in transparency. That is, this invention offers the following [1] – [3].
[0010] [1] The thermoplastic-elastomer pellet with which mean particle diameter ******(ed) the polypropylene particle (B) 0.01 150 micrometers or less – 5 mass sections in the pellet 100 mass section of the thermoplastic-elastomer constituent (A) obtained to the hydrogenation styrene system elastomer (1) 100 mass section by carrying out melting mixing of below the softener (2) 3,000 mass section for rubber, and/or below the polypropylene (3) 10,000 mass section.

[0011] [2] melting -- shaping -- carrying out -- having obtained -- thickness -- two -- mm -- a sheet -- a haze -- 20 -- % -- less than -- it is -- the above -- [-- one --] -- a publication -- thermoplastic elastomer -- a pellet .

[0012] [3] Mold goods obtained by carrying out melting shaping of the thermoplastic-elastomer pellet of a publication by the above [1] or either of [2].

[0013]

[Embodiment of the Invention] The first of this invention, it is the thermoplastic-elastomer pellet with which mean particle diameter ******(ed) the polypropylene particle (B) 0.01 150 micrometers or less – 5 mass sections in the pellet 100 mass section of the thermoplastic-elastomer constituent (A) obtained by the hydrogenation styrene system elastomer 100 mass section by carrying out melting mixing of below the softener 3,000 mass section for rubber, and/or below the polypropylene 10,000 mass section.

[0014] The hydrogenation styrene system elastomer used for this invention means the hydrogenation object of the block copolymer which consists of a hard segment which consists of at least one sort of vinyl aromatic compounds, and a soft segment which consists of at least one sort of conjugated diene compounds.

[0015] As a vinyl aromatic compound which constitutes a hard segment, styrene, alpha methyl styrene, 1-vinyl naphthalene, 2-methyl styrene, 3-methyl styrene, 4-methyl styrene, 4-propyl styrene, 4-cyclohexyl styrene, 4-dodecyl styrene, 2-ethyl-4-benzyl styrene, 4-(phenyl butyl) styrene, etc. are mentioned. Since a hard segment is independent one sort in the above-mentioned vinyl aromatic compound, even if it is constituted, it may consist of two or more sorts. In this invention, styrene and alpha methyl styrene are suitably used also among these.

[0016] As a conjugated diene compound which constitutes a soft segment, 1,3-butadiene, an isoprene, 1,3-pentadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 2-methyl-1,3-pentadiene, 1,3-hexadiene, a phenyl butadiene, 4, the 5-diethyl-1, 3-OKUTA diene, 3-butyl-1, 3-OKUTA diene, etc. are mentioned. Even if the soft segment consists of one-sort independent among these conjugated diene compounds, it may consist of two or more sorts. Especially in this invention, 1,3-butadiene and an isoprene are suitably used as a conjugated diene compound from the point of the improvement effect of rubber physical properties.

[0017] the rate of the hard segment section which consists of a vinyl aromatic compound in a hydrogenation styrene system elastomer -- the range of 5 – 70 mass % of a hydrogenation styrene system elastomer -- desirable -- more -- desirable -- ten to 50 mass % -- it is the range of 15 – 40 mass % especially preferably. If the rate of the hard segment section exceeds 70 mass %, the melt viscosity of a hydrogenation styrene system elastomer becomes high too much, and it may become inadequate mixing it with other components. On the other hand, if less than 5 mass %, the mechanical strength and the heat-resistant

service temperature of a thermoplastic-elastomer constituent (A) may become low. [0018] moreover, the rate of the soft segment section in a hydrogenation styrene system elastomer -- the range of 30 – 95 mass % of a hydrogenation styrene system elastomer -- desirable -- more -- desirable -- 50 to 90 mass % -- it is the range of 60 – 85 mass % especially preferably. Under by 30 mass %, the melt viscosity of a hydrogenation styrene system elastomer becomes high too much, and it may become inadequate mixing the rate of the soft segment section with other components. On the other hand, if 95 mass % is exceeded, the mechanical strength and the heat-resistant service temperature of a thermoplastic-elastomer constituent (A) may become low.

[0019] Moreover, there is especially no limitation about the microstructure of the conjugated diene part (soft segment section) of the block copolymer in front of the hydrogenation of a hydrogenation styrene system elastomer. For example, when thinking as important the rubber elasticity of the thermoplastic-elastomer constituent (A) with which the amount of 1 and 2-association can use suitably the thing of the 5-90-mol the range which is %, and is obtained when using the hydrogenation object of a styrene-butadiene block copolymer as a hydrogenation styrene system elastomer, the thing of the range whose amount of 1 and 2-association is 30 – 90-mol % is desirable. Moreover, when using the hydrogenation object of a styrene-isoprene block copolymer as a hydrogenation styrene system elastomer, the sum total of the amount of 3 and 4-association and the amount of 1 and 2-association can use suitably 5-80-mol % of a thing. Furthermore, when mixing and using an isoprene and a butadiene as conjugated diene, the amount of 3 and 4-association and the total quantity of the amount of 1 and 2-association can use suitably 5-90-mol the thing it is [thing] %.

[0020] Moreover, when the polymer block (hard segment) which consists of a vinyl aromatic compound is expressed with a as a block copolymer in front of hydrogenation and the polymer block (soft segment) which consists of a conjugated diene compound is expressed with b jibs, such as an a-b mold, -- triblock copolymers, such as a lock copolymer and an a-b-a mold, n (a-b), n-a (a-b), and the multi-block copolymer shown by nX (a-b) (n expresses two or more integers here, and X expresses coupling agent residue) are used preferably.

[0021] When mixing and using two or more sorts of conjugated diene compounds as two or more sorts of vinyl aromatic compounds, or a soft segment as a hard segment of the hydrogenation styrene system elastomer used by this invention, any of a random copolymer, a taper block copolymer, and a block copolymer are sufficient as the gestalt of each segment. Moreover, even when the hydrogenation styrene system elastomer of the above-mentioned gestalt is independent, even two or more sorts of mixture does not interfere.

[0022] although there is especially no limit in the number average molecular weight of the block copolymer in front of hydrogenation -- 30,000-500,000 -- desirable -- more -- desirable -- 50,000-400,000 -- it is the range of 70,000-300,000 especially preferably. in addition, the number average molecular weight as used in this specification -- gel permeation chromatography (GPC) -- it is the molecular weight of the polystyrene conversion for which it asked by law. The number average molecular weight of the block copolymer in front of hydrogenation can be suitably chosen according to the purpose of

using the thermoplastic-elastomer pellet of this invention.

[0023] From a viewpoint of thermal resistance and weatherability, if there are few rates of hydrogenation of the hydrogenation styrene system elastomer used by this invention, they will be made into 60% or more, and they are more preferably made into 90% or more still more preferably 80% or more. At less than 60%, it may become inadequate thermal resistance and weatherability improving. In addition, it can ask for the rate of hydrogenation of a hydrogenation styrene system elastomer with iodine number measurement, an infrared spectrophotometer, nuclear-magnetic-resonance equipment, etc.

[0024] Especially the process of the hydrogenation styrene system elastomer used by this invention is not restricted, for example, can be manufactured by the following anionic polymerization methods of the conventional known. Namely, a block copolymer is formed in polymerization reactions, such as n-hexane and a cyclohexane, for a vinyl aromatic compound and a conjugated diene compound by approaches, such as successive polymerization or coupling, in an inactive organic solvent by making an alkyl lithium compound into an initiator. Subsequently, a hydrogenation styrene system elastomer can be manufactured by hydrogenating the obtained block copolymer under existence of catalysts for hydrogenation in an inactive organic solvent according to a known approach.

[0025] As such a hydrogenation styrene system elastomer, a commercial item can also be used, for example, the trade name "Clayton" of the Clayton polymer company, the trade name "a tough tech" of Asahi Chemical Industry Co., Ltd., the trade name "SEPUTON" of Kuraray Co., Ltd., and "Hy Buller" are mentioned.

[0026] Further, unless the meaning of this invention is spoiled, the hydrogenation styrene system elastomer used by this invention may reach among a chain, or may contain functional groups, such as a carboxyl group, a hydroxyl group, an acid anhydride, an amino group, and an epoxy group, at the molecule end. Therefore, two or more sorts of a hydrogenation styrene system elastomer which have such a functional group besides in the case of using independently one sort of things which have such a functional group as a hydrogenation styrene system elastomer used by this invention can also be used together. Furthermore, the hydrogenation styrene system elastomer which does not have such a functional group in the hydrogenation styrene system elastomer which has a functional group in a molecule end and/or a chain can also be used together.

[0027] In this invention, the softener for rubber and/or polypropylene are blended with the above-mentioned hydrogenation styrene system elastomer, and a thermoplastic-elastomer constituent (A) is obtained. As a softener for rubber, a well-known thing can be especially used without a limit. For example, the liquefied polymers which have rubber softening ability, such as vegetable oil, such as hydrocarbon system oils, such as paraffin series process oil, naphthene process oil, aromatic series system process oil, ethylene-alpha olefin copolymer oligomer, paraffin wax, and a liquid paraffin, peanut oil, and rosin, phosphoric ester, chlorinated paraffin, a silicone oil, liquefied polybutene, liquefied polyisoprene or its water garnish, liquid polybutadiene, and a liquefied polyisobutylene, these denaturation objects, etc. can be used. In this invention, as a softener for rubber, these one sort is used independently, and also two or more sorts can also be used together.

[0028] Although the softener for rubber can be suitably used in this invention according to the physical properties for which mold goods are asked. the amount used is the range of the

5 – 1,500 mass section, especially the 10 – 1,000 mass section more preferably below the 3,000 mass sections to the hydrogenation styrene system elastomer 100 mass section. If the amount of the softener for rubber used exceeds the 3,000 mass sections to the hydrogenation styrene system elastomer 100 mass section, the bleeding of the softener for rubber becomes intense, and when injection molding is carried out, the dirt of metal mold will be generated.

[0029] The thermoplastic-elastomer pellet of this invention makes a pellet the thermoplastic-elastomer constituent (A) which consists of a hydrogenation styrene system elastomer, a softener for rubber, and/or polypropylene, and mean particle diameter ***** a polypropylene particle (B) 150 micrometers or less to this.

[0030] As polypropylene, the gay polypropylene, block polypropylene, random polypropylene, syndiotactic polypropylene, and elasticity polypropylene, the propylene, and the polypropylene, such as a copolymer of an alpha olefin, which are marketed can be used for arbitration, one sort may be used independently or two or more sorts may be used together. although the loadings can be suitably chosen according to the physical properties searched for when blending polypropylene with a thermoplastic-elastomer constituent (A) -- the hydrogenation styrene system elastomer 100 mass section -- receiving -- below the 10,000 mass sections -- more -- desirable -- the 5 – 8,000 mass section -- it is the range of the 10 – 6,000 mass section especially preferably. If the 10,000 mass sections are exceeded, the rubber-property of the obtained thermoplastic-elastomer constituent (A) loses and is not desirable.

[0031] The thermoplastic-elastomer constituent (A) may contain one sort, such as an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, a pigment, a flame retarder, an antistatic agent, an antimicrobial agent, and an inorganic filler, or two sorts or more if needed in addition to the above-mentioned component. Furthermore, other thermoplastic elastomer, for example, an urethane system elastomer, a polyester system elastomer, a polyamide system elastomer, a polyolefine system elastomer; it is also possible to add thermoplastics, such as a polyethylene and ethylene-alpha olefin copolymer, ethylene-(meta) acrylic-acid copolymers or these metal salts, an ethylene-annular olefine copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, polyphenylene oxide, polystyrene, ABS plastics, polyamide resin, polyester resin, and PMMA. When adding such other thermoplastics and thermoplastic elastomer, the loadings are below 50 mass sections more preferably below the 100 mass sections to the thermoplastic-elastomer (constituent A) 100 mass section.

[0032] Although a well-known approach is conventionally used especially without a limit as an approach of manufacturing a thermoplastic-elastomer constituent (A), in order to obtain a constituent with each above-mentioned homogeneous component, it is desirable to knead each constituent in the state of heating melting using kneading machines, such as a 1 shaft extruder, a 2 shaft extruder, a Banbury mixer, Brabender, an opening roll, and a kneader. before [moreover,] carrying out melting kneading -- each constituent -- a HENSHIRU mixer and a tumbler -- a homogeneous thermoplastic-elastomer constituent (A) can be obtained by carrying out dryblend beforehand using a mixer [like], and carrying out melting kneading of this mixture. Subsequently, this thermoplastic-elastomer constituent (A) is pelletized. Pelletizing can be conventionally performed using a well-known approach. A

thermoplastic-elastomer constituent (A) is extruded in the shape of a strand from one shaft or a twin screw extruder. For example, after [water cooling or after carrying out air cooling], How to cut by the strand cutter; A rotary knife is installed in one shaft or the front face of the die section of a twin screw extruder. How to cut the thermoplastic-elastomer constituent (A) of the shape of a strand immediately after extruding from a die by the inside of a stream, or underwater; An opening roll, After fabricating in the shape of a sheet with a roll after carrying out melting mixing by the van PARI mixer, and cutting this sheet in the shape of a strip of paper further, the approach of cutting on a cube-like pellet by the pelletizer etc. is mentioned.

[0033] Mean particle diameter ***** a polypropylene particle (B) 150 micrometers or less on the pellet of the thermoplastic-elastomer constituent (A) obtained by carrying out this invention in this way. The trade name "the auction dust (ceridust) VP 6071" (mean particle diameter of 18 micrometers) by which a thing 150 micrometers or less is mentioned, for example, the mean particle diameter of polypropylene, such as what introduced the carboxylic-acid radical etc. into gay polypropylene, block polypropylene, random polypropylene, syndiotactic polypropylene, and these, and denaturalized as such a polypropylene particle (B), is marketed from Clariant, LTD. can be used.

[0034] moreover -- although mean particle diameter can choose suitably the loadings of a polypropylene particle (B) 150 micrometers or less according to the physical properties searched for -- the pellet 100 mass section of a thermoplastic-elastomer constituent (A) -- receiving -- 0.01 - 5 mass section -- more -- desirable -- 0.01 - 3 mass section -- it is the range of 0.01 - 1 mass section especially preferably. If the loadings of a polypropylene particle 150 micrometers or less exceed [mean particle diameter] 5 mass sections, a classification with a polypropylene particle (B) 150 micrometers or less may happen, and the pellet and mean particle diameter of a thermoplastic-elastomer constituent (A) may spoil transparency. On the other hand, if less than the 0.01 mass sections, sufficient blocking prevention effectiveness will not be acquired.

[0035] The mean particle diameter of the polypropylene particle (B) used as an antblocking agent in this invention is 150 micrometers or less, and is 50 micrometers or less especially preferably 100 micrometers or less more preferably. If the mean particle diameter of a polypropylene particle exceeds 150 micrometers, it is necessary to make [many] the amount of [for / used / discovering the blocking prevention effectiveness], and a classification with the pellet of a thermoplastic-elastomer constituent (A) will happen. For this reason, if mold goods are manufactured using such a thermoplastic-elastomer pellet, since dispersion in physical properties may be caused, it is not desirable.

[0036] When mean particle diameter uses a polypropylene particle (B) 150 micrometers or less for ***** to the pellet of a thermoplastic-elastomer constituent (A) by this invention, it excels in the blocking prevention property between these pellets. Moreover, this polypropylene particle (B) has good compatibility with a thermoplastic-elastomer constituent (A), and does not have adhesiveness, but, unlike metal soap and the higher-fatty-acid amide which are the conventional antblocking agent, metal mold contamination can be prevented very efficiently.

[0037] There is especially no limit in the pellet of a thermoplastic-elastomer constituent (A), and the approach of a polypropylene particle (B) 150 micrometers or less and mixing of

mean particle diameter. By mixers, such as a tumbler, both How to contact the dispersion liquid which made water distribute approach; polypropylene particle (B) to mix under existence of a surfactant or un-existing on the pellet of a thermoplastic-elastomer constituent (A); from an extruder, extrude a thermoplastic-elastomer constituent (A) in the shape of a strand, and it carries out water cooling. In the process cut by the strand cutter, it can carry out by the approach of adding the dispersion liquid of a polypropylene particle (B) described above in cooling water etc.

[0038] The haze of a sheet with a thickness of 2mm which carried out melting shaping and obtained the thermoplastic-elastomer pellet of this invention is 10% or less especially suitably 15% or less suitably 20% or less. Although the conventional antiblocking agent was also enough in order to have prevented only blocking of a pellet, the product manufactured using the pellet which added such a conventional antiblocking agent was not what transparency can not necessarily satisfy. However, if the member which is excellent in thermal resistance and weatherability, and has elasticity and excels [processing] in transparency using easy thermoplastic elastomer is obtained, in the field asked for the check of contents, it is suitable. Especially by this invention, the mold goods which are excellent in especially transparency can also be manufactured by *****ing a polypropylene particle.

[0039] The second of this invention is mold goods obtained by carrying out melting shaping of the thermoplastic-elastomer pellet of the above-mentioned publication. The thermoplastic-elastomer pellet of this invention Flexibility, rubber elasticity, weatherability, It is the thermoplastic elastomer which is excellent in a mechanical strength and fabrication nature, and is excellent in transparency depending on combination. This pellet is used. A food-grade way, the miscellaneous-goods application for days, a toy and a movement tools application, Engineering works and building uses, such as stationery applications, such as a desk mat, an automatic in-the-car sheathing application, an engineering-works sheet, and a tarpaulin, AV and a household-electric-appliances device application, OA and a business machine application, garments and a footwear application, a textile application, It can use widely in fields, such as sanitary goods, such as medical-application ways, such as a gasket of a catheter or medical equipment, and caps, and a paper diaper, sanitary items, chemistry and ore industrial use materials, materials for package transportation, and **, **, fishery materials. Melting kneading of such mold goods can be carried out with making machines, such as an injection molding machine generally used for thermoplastic elastomer or thermoplastics, an extruding press machine, a press-forming machine, a vacuum forming machine, and a blow molding machine, and they can fabricate the thermoplastic-elastomer pellet of this invention in the configuration of arbitration.

[0040]

[Example] Hereafter, the example of this invention explains concretely. In addition, each measurement in an example and the example of a comparison was performed by the following approaches.

[0041] (Measuring method)

After it put pellet 100g of a thermoplastic-elastomer constituent, and the specified quantity of an antiblocking agent into the polyethylene bag and blocking-proof [<1>] trial blocking resistance agitated them enough, moved it to the container made from plastics of the shape

of a cylinder with a diameter of 6cm, and it imposed the 500g load, and it was made it to carry out standing for one week at 25 degrees C, it took out the pellet from the container made from plastics after that, and observed the condition of blocking of a pellet visually. evaluation -- those without blocking -- "O" and a part -- those with blocking were made into "*" and those with blocking were made into "x."

[0042] <2> transparency transparency produced the sheet with a thickness of 2mm with injection molding, and measured the haze by reflection and the penetrometer (the Murakami Color Research Laboratory make, device name "HR-100").

[0043] The existence of <3> metal-mold contamination metal mold contamination observed and evaluated the dirt on the front face of metal mold after fabricating 30 sheets for transparency evaluation with an injection molding machine by viewing, and made "x" "O" and those with metal mold contamination for those without metal mold contamination.

[0044] (Example 1) After mixing the styrene system elastomer (they are 0.1g / less than 10 minutes in Kuraray Co., Ltd. make, trade name "SEPUTON 4055" MFR:230 degree-C, and 2.16kg of loads) 100 mass section, and the softener (paraffin series process oil) (Idemitsu Kosan make, trade name "PW-90") 600 mass section for rubber with a tumbler, melting mixing was carried out at 130 degrees C of cylinder temperatures with the twin screw extruder (37phi, ratio-of-length-to-diameter=34), and the pellet was manufactured by the underwater cutter. The polypropylene particle (the Clariant, LTD. make, trade name "the auction dust (ceridust) VP 6071") with a mean particle diameter of 18 micrometers was carried out 0.3 mass % ***** as an antiblocking agent to the obtained pellet 100 mass section, and the thermoplastic-elastomer pellet was prepared.

[0045] The blocking-proof trial was carried out about the obtained pellet. Next, with the injection molding machine, the sheet with a thickness of 2mm was produced with the cylinder temperature of 140 degrees C, and the die temperature of 40 degrees C, and the haze was measured. Moreover, the dirt of the metal mold after injection molding was observed visually. A blocking-proof trial, a haze measurement result, and the evaluation result of metal mold contamination are shown in Table 1.

[0046] (Example 2) a styrene system elastomer (the Kuraray Co., Ltd. make and a trade name "SEPUTON 4033" --) By MFR:230 degree C and 2.16kg of loads, the 100 0.1 less than g/10-minute mass sections, polypropylene (a random type grand polymer company make and a trade name "J226F" --) MI=20g /, 10min15 mass section, and the softener for rubber (paraffin series process oil) (the Idemitsu Kosan make --) As opposed to the pellet 100 mass section which carried out the strand cut and which carried out melting mixing at 230 degrees C of cylinder temperatures with the twin screw extruder (37phi, ratio-of-length-to-diameter=34), and was obtained after mixing the trade name "PW-90" 80 mass section with a tumbler The polypropylene particle (the Clariant, LTD. make, trade name "the auction dust (ceridust) VP 6071") with a mean particle diameter of 18 micrometers was carried out 0.3 mass % ***** as an antiblocking agent, and the thermoplastic-elastomer pellet was obtained.

[0047] The blocking-proof trial was carried out about the obtained pellet. Next, with the injection molding machine, the sheet with a thickness of 2mm was produced with the cylinder temperature of 230 degrees C, and the die temperature of 40 degrees C, and the haze was measured. Moreover, the dirt of the metal mold after injection molding was

observed visually. A blocking-proof trial, a haze measurement result, and the evaluation result of metal mold contamination are shown in Table 1.

[0048] (Example 1 of a comparison) Except not using an antiblocking agent, the thermoplastic-elastomer pellet was prepared like the example 1, and evaluation of a blocking-proof trial, haze measurement, and metal mold contamination was performed. A result is shown in Table 2.

[0049] (Example 2 of a comparison) Except not using an antiblocking agent, the thermoplastic-elastomer pellet was prepared like the example 2, and evaluation of a blocking-proof trial, haze measurement, and metal mold contamination was performed. A result is shown in Table 2.

[0050] (Example 3 of a comparison) As an antiblocking agent, except having used talc with a mean particle diameter of 0.8 micrometers, the thermoplastic-elastomer pellet was prepared like the example 1, and evaluation of a blocking-proof trial, haze measurement, and metal mold contamination was performed. A result is shown in Table 2.

[0051] (Example 4 of a comparison) Except having used the silica with a mean particle diameter of 16 micrometers as an antiblocking agent, the thermoplastic-elastomer pellet was prepared like the example 1, and evaluation of a blocking-proof trial, haze measurement, and metal mold contamination was performed. A result is shown in Table 2.

[0052] (Example 5 of a comparison) Except having used calcium stearate with a particle diameter of 75 micrometers or less as an antiblocking agent, the thermoplastic-elastomer pellet was prepared like the example 1, and evaluation of a blocking-proof trial, haze measurement, and metal mold contamination was performed. A result is shown in Table 2.

[0053] (Example 6 of a comparison) Except having used the polyethylene particle with a mean particle diameter of 11 micrometers as an antiblocking agent, the thermoplastic-elastomer pellet was prepared like the example 1, and evaluation of a blocking-proof trial, haze measurement, and metal mold contamination was performed. A result is shown in Table 2.

[0054] (Example 7 of a comparison) Except having used ethylene-bis-stearylamine (Electronic Broking Systems) with a particle diameter of 75 micrometers or less as an antiblocking agent, the thermoplastic-elastomer pellet was prepared like the example 1, and evaluation of a blocking-proof trial, haze measurement, and metal mold contamination was performed. A result is shown in Table 2.

[0055]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2
ブロッキング防止剤	ポリプロピレン微粒子	ポリプロピレン微粒子
耐ブロッキング性	○	○
金型汚染の有無	○	○
ヘーズ (%)	3. 3	6. 3

[0056]

[Table 2]

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
アロッキング防止剤	なし	なし	タルク	シリカ	ステアリン酸カルシウム	ポリイソブチレン 微粒子	EBS
耐アロッキング性	×	×	×	△	△	○	○
金型汚染の有無	○	○	○	○	×	○	×
ヘス ¹ (%)	3.5	6.3	29.1	18.0	20.1	21.5	23.3

(Result) From the result shown in Tables 1 and 2 in an example and the example of a comparison, the film which the thermoplastic-elastomer pellet of this invention excelled [film] in the blocking resistance of a pellet, and was moreover obtained using this pellet was excellent also in transparency, and metal mold contamination was not seen, either.

[0057]

[Effect of the Invention] According to this invention, blocking of this pellet can be effectively prevented because mean particle diameter ***** a polypropylene particle 150 micrometers or less on the pellet of the thermoplastic-elastomer constituent which blended and obtained the softener for rubber, and/or polypropylene to the hydrogenation styrene system elastomer. And if a polypropylene particle is ***** (ed) in this way, also when injection molding is carried out, metal mold contamination can be prevented. Moreover, the mold goods using this pellet are excellent in transparency.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-371136

(P2002-371136A)

(43)公開日 平成14年12月26日 (2002.12.26)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 J 3/12
5/00
C 0 8 L 15/00
23/10
91/00

識別記号
CEQ

F I
C 0 8 J 3/12
5/00
C 0 8 L 15/00
23/10
91/00

テマコード(参考)
CEQZ 4 F 0 7 0
4 F 0 7 1
4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2001-182213(P2001-182213)

(22)出願日 平成13年6月15日 (2001.6.15)

(71)出願人 000001085
株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津1621番地
(72)発明者 前田 瑞穂
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会
社クラレ内
(72)発明者 佐々木 啓光
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会
社クラレ内
(74)代理人 100072349
弁理士 八田 幹雄 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマーベレットおよび成形物

(57)【要約】

【課題】 耐ブロッキング性に優れる熱可塑性エラスト
マーベレットを提供する。

【解決手段】 水添スチレン系エラストマー(1)10
0質量部に対して、ゴム用軟化剤(2)3,000質量
部以下および/またはポリプロピレン(3)10,00
0質量部以下を溶融混合して得られる熱可塑性エラスト
マー組成物(A)のペレット100質量部に、平均粒子
径が150μm以下のポリプロピレン微粒子(B)0.
01~5質量部を粉打ちした熱可塑性エラストマーベレ
ットである。該ペレットを用いると、透明性に優れる成
形品を製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水添スチレン系エラストマー(1)100質量部に対して、ゴム用軟化剤(2)3,000質量部以下および/またはポリプロピレン(3)10,000質量部以下を溶融混合して得られる熱可塑性エラストマー組成物(A)のペレット100質量部に、平均粒子径が150μm以下のポリプロピレン微粒子(B)0.01~5質量部を粉打ちした熱可塑性エラストマーべレット。

【請求項2】 溶融成形して得た厚さ2mmのシートのヘーズが20%以下である、請求項1記載の熱可塑性エラストマーべレット。

【請求項3】 請求項1または2に記載の熱可塑性エラストマーべレットを溶融成形して得られる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐プロッキング性に優れる熱可塑性エラストマーべレットに関し、透明性に優れる成形品を提供し得る熱可塑性エラストマーべレットおよび該ペレットからなる成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、常温でゴム弾性を有するが加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様に成形加工およびリサイクルが可能な熱可塑性エラストマーが、自動車部品、家電部品、電線被覆、医療用部品、雑貨、履物等の分野で多用されている。このような熱可塑性エラストマーは、耐熱性、耐熱老化性や耐油性、耐候性、耐摩擦性などにも優れており、軟質ポリ塩化ビニル樹脂の代替材料などとしても注目されている。熱可塑性エラストマーの中でも、スチレン-共役ジエン化合物のブロック共重合体の水素添加物を用いた水添スチレン系エラストマーは、ゴム用軟化剤、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、無機フィラーなどを添加した成形材料として、押出成形、射出成形、中空成形、圧縮成形、カレンダー成形など従来公知の方法を用いて成形物に加工することができ、焼却の際にダイオキシンなどの有害物質の発生の問題もないことから、自動車用部品、家電、文具、スポーツ用品、雑貨など広い分野で利用されている。

【0003】また、水添スチレン系エラストマーにゴム用軟化剤および/またはポリプロピレンを配合して溶融混合して得られる熱可塑性エラストマーは、配合比によっては透明性に優れた材料となり、上記した用途以外にも医療用途、被覆材、包装材、玩具などの透明性を活かした用途で広く利用されている。しかしながら、水添スチレン系エラストマーにゴム用軟化剤および/またはポリプロピレンを配合すると、加工性や硬度の調整は達成できるが、これを造粒して得たペレット同士が互着(プロッキング)したり、該ペレットの成形加工機への供給が困難となる場合がある。

【0004】このようなプロッキング性を改良するためには、一般にシリカ、タルクといった無機フィラーや、ステアリン酸カルシウムなどの金属セッケンなどをペレットに粉打ちして、プロッキングを防止することが多い。また、特開昭62-81443号公報には、水添ブロック共重合体、ポリオレフィン樹脂および鉱物油系軟化剤からなる熱可塑性エラストマーにおいて、主として鉱物油系軟化剤の滲出によるペレットや成形品の表面の粘着性を防止し、この粘着に起因する熱可塑性エラストマーべレットの互着(プロッキング)現象や成形品表面のべとつきを改良するために、プロッキング防止剤として高級脂肪酸アミドを添加した粘着防止熱可塑性エラストマー組成物が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、金属セッケンや高級脂肪酸アミドなどをプロッキング防止剤として粉打ちした水添スチレン系エラストマーをベースとした熱可塑性エラストマーでは、押出成形、射出成形、中空成形、圧縮成形などの従来公知の方法を用いて成形物に加工する際に、特に射出成形などの金型を使用する成形工程で金型表面の汚れが発生する場合がある。この金型汚染は、金型の洗浄頻度の増大につながるばかりか、汚れによる成形品表面の荒れが発生し、結果的に透明性が損なわれる場合がある。また、成形後に、成形品表面へこれらのプロッキング防止剤がブリードアウトすることで成形品の透明性や外観を損ねたり、成形品が着色する場合がある。また、無機フィラーをプロッキング防止剤として用いた場合には、上記のような金型汚染はないものの、成形品の透明性が損なわれる傾向となるので、透明性を活かした用途では問題となる。

【0006】本発明は上記の従来技術に鑑みてなされたものであり、水添スチレン系エラストマーをベースとした熱可塑性エラストマーべレット同士のプロッキングがなく、該ペレットを用いて得た成形品を製造する際にも金型汚れを生じることなく、成形品の製造が容易な熱可塑性エラストマーべレットを提供することを目的とする。

【0007】また本発明は、金型の汚れが無いために成形品の表面特性も良好で、特に透明性を有する成形品を製造し得る、水添スチレン系エラストマーをベースとした熱可塑性エラストマーべレットを提供することを目的とする。

【0008】また、本発明は、透明性にすぐれる、水添スチレン系エラストマーをベースとした熱可塑性エラストマー成形品を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、水添スチレン系エラストマーにゴム用軟化剤および/またはポリプロピレンを配合した組成物からなるペレットのプロッキング特性について詳細に検討した結果、プロッキング

は、該ペレットに特定の平均粒子径を有するポリプロピレン微粒子を粉打ちすることで防止できること、およびこのようにしてブロッキングを防止したペレットからなる成形品は透明性に優れることを見出し、本発明を完成させた。すなわち、本発明は、以下の[1]～[3]を提供するものである。

【0010】[1] 水添スチレン系エラストマー
(1) 100質量部に対して、ゴム用軟化剤(2)3,000質量部以下および/またはポリプロピレン(3)10,000質量部以下を溶融混合して得られる熱可塑性エラストマー組成物(A)のペレット100質量部に、平均粒子径が150μm以下のポリプロピレン微粒子(B)0.01～5質量部を粉打ちした熱可塑性エラストマーペレット。

【0011】[2] 溶融成形して得た厚さ2mmのシートのヘーズが20%以下である、上記[1]記載の熱可塑性エラストマーペレット。

【0012】[3] 上記[1]または[2]のいずれかに記載の熱可塑性エラストマーペレットを溶融成形して得られる成形品。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の第一は、水添スチレン系エラストマー100質量部にゴム用軟化剤3,000質量部以下および/またはポリプロピレン10,000質量部以下を溶融混合して得られる熱可塑性エラストマー組成物(A)のペレット100質量部に、平均粒子径が150μm以下のポリプロピレン微粒子(B)0.01～5質量部を粉打ちした熱可塑性エラストマーペレットである。

【0014】本発明に用いられる水添スチレン系エラストマーとは、少なくとも1種のビニル芳香族化合物からなるハードセグメントと、少なくとも1種の共役ジエン化合物からなるソフトセグメントからなるブロック共重合体の水素添加物をいう。

【0015】ハードセグメントを構成するビニル芳香族化合物としては、スチレン、α-メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-ブロビルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレンなどが挙げられる。ハードセグメントは、上記ビニル芳香族化合物のうち1種単独から構成されていても、2種以上から構成されていてもよい。本発明では、これらのうちでもスチレンおよびα-メチルスチレンが好適に用いられる。

【0016】ソフトセグメントを構成する共役ジエン化合物としては、1,3-ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、フェニルブタジエン、4,5-ジエチル-

1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエンなどが挙げられる。ソフトセグメントは、これらの共役ジエン化合物のうち1種単独で構成されていても、2種以上から構成されていてもよい。本発明では、特にゴム物性の改善効果の点から、共役ジエン化合物として1,3-ブタジエンやイソブレンが好適に用いられる。

【0017】水添スチレン系エラストマーにおいてビニル芳香族化合物からなるハードセグメント部の割合は、水添スチレン系エラストマーの5～70質量%の範囲が好ましく、より好ましくは10～50質量%、特に好ましくは15～40質量%の範囲である。ハードセグメント部の割合が70質量%を超えると、水添スチレン系エラストマーの溶融粘度が高くなり過ぎて他の成分との混合が不十分となる場合がある。一方、5質量%を下回ると熱可塑性エラストマー組成物(A)の機械的強度や耐熱使用温度が低くなる場合がある。

【0018】また、水添スチレン系エラストマーにおけるソフトセグメント部の割合は、水添スチレン系エラストマーの30～95質量%の範囲が好ましく、より好ましくは50～90質量%、特に好ましくは60～85質量%の範囲である。ソフトセグメント部の割合が30質量%未満では水添スチレン系エラストマーの溶融粘度が高くなり過ぎて他の成分との混合が不十分となる場合がある。一方、95質量%を越えると、熱可塑性エラストマー組成物(A)の機械的強度や耐熱使用温度が低くなる場合がある。

【0019】また、水添スチレン系エラストマーの水添前のブロック共重合体の共役ジエン部分(ソフトセグメント部)のミクロ構造については特に限定はない。例え

ば、水添スチレン系エラストマーとしてスチレン-ブタジエンブロック共重合体の水素添加物を用いる場合には、1,2-結合量が5～90モル%の範囲のものを好適に用いることができ、得られる熱可塑性エラストマー組成物(A)のゴム弾性を重視する場合には、1,2-結合量が30～90モル%の範囲のものが好ましい。また、水添スチレン系エラストマーとしてスチレン-イソブレンブロック共重合体の水素添加物を用いる場合には、3,4-結合量と1,2-結合量の合計が5～80モル%のものを好適に用いることができる。さらに、共役ジエンとしてイソブレンとブタジエンを混合して用いる場合には、3,4-結合量と1,2-結合量の合計量が5～90モル%のものを好適に用いることができる。

【0020】また、水添前のブロック共重合体としては、ビニル芳香族化合物からなる重合体ブロック(ハードセグメント)をaで表し、共役ジエン化合物からなる重合体ブロック(ソフトセグメント)をbで表したときに、a-b型などのジブロック共重合体、a-b-a型などのトリブロック共重合体、(a-b)_n、(a-b)_n-a、(a-b)_n・X(ここでnは2以上の整数を表し、Xはカップリング剤残基を表す)で示されるマル

チブロック共重合体が好ましく用いられる。

【0021】本発明で用いる水添スチレン系エラストマーのハードセグメントとして2種以上のビニル芳香族化合物を、またはソフトセグメントとして2種以上の共役ジエン化合物を混合して用いる場合には、各々のセグメントの形態は、ランダム共重合体、テーパーブロック共重合体、ブロック共重合体のいずれでも良い。また、上記形態の水添スチレン系エラストマーは、単独でも2種以上の混合物でも差し支えない。

【0022】水添前のブロック共重合体の数平均分子量に特に制限はないが、30,000～500,000が好ましく、より好ましくは50,000～400,000、特に好ましくは70,000～300,000の範囲である。なお、本明細書でいう数平均分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法によって求めたポリスチレン換算の分子量である。水添前のブロック共重合体の数平均分子量は、本発明の熱可塑性エラストマーベレットの使用目的に応じて適宜選択することができる。

【0023】本発明で使用する水添スチレン系エラストマーの水添率は、耐熱性、耐候性の観点から少なくとも60%以上とし、より好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上とする。60%未満では、耐熱性、耐候性の向上が不十分となる場合がある。なお、水添スチレン系エラストマーの水添率は、ヨウ素価測定、赤外分光光度計、核磁気共鳴装置等により求めることができる。

【0024】本発明で用いる水添スチレン系エラストマーの製法は特に制限されず、例えば、次のような従来既知のアニオン重合法によって製造することができる。すなわち、アルキルリチウム化合物を開始剤として、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の重合反応に不活性な有機溶媒中で、ビニル芳香族化合物、共役ジエン化合物を逐次重合、またはカップリング等の方法でブロック共重合体を形成する。次いで、得られたブロック共重合体を、既知の方法に従って不活性有機溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加することにより、水添スチレン系エラストマーを製造することができる。

【0025】このような水添スチレン系エラストマーとしては、市販品を使用することもでき、例えば、クレイトンボリマー社の商品名「クレイトン」や、旭化成工業株式会社の商品名「タフテック」、クラレ社の商品名「セプトン」、「ハイブラー」が挙げられる。

【0026】本発明で使用する水添スチレン系エラストマーは、さらに、本発明の趣旨を損なわない限り分子鎖中およびまたは分子末端に、カルボキシル基、水酸基、酸無水物、アミノ基、エポキシ基などの官能基を含有してもよい。従って、本発明で使用する水添スチレン系エラストマーとしては、このような官能基を有するもの1種を単独で使用する場合のほか、このような官能基を有する水添スチレン系エラストマーの2種以上を併用する

こともできる。更に、分子末端および/または分子鎖中に官能基を有する水添スチレン系エラストマーに、このような官能基を持たない水添スチレン系エラストマーを併用することもできる。

【0027】本発明では上記水添スチレン系エラストマーにゴム用軟化剤および/またはポリプロピレンを配合して熱可塑性エラストマー組成物(A)を得る。ゴム用軟化剤としては、公知のものを特に制限なく用いることができる。例えば、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族系プロセスオイル、エチレン- α -オレフィン共重合体オリゴマー、パラフィンワックス、流動パラフィンなどの炭化水素系油、落花生油、ロジンなどの植物油、リン酸エステル、塩素化パラフィン、シリコンオイル、液状ポリブテン、液状ポリイソブレンまたはその水添物、液状ポリブタジエン、液状ポリイソブチレン等のゴム軟化能を有する液状ポリマーおよびこれらの変性物等を使用することができる。本発明では、ゴム用軟化剤としては、これらの1種を単独で使用するほか、2種以上を併用することもできる。

【0028】本発明では、ゴム用軟化剤は成形品に求められる物性に応じて適宜用いることができるが、その使用量は水添スチレン系エラストマー100質量部に対して3,000質量部以下、より好ましくは5～1,500質量部、特に10～1,000質量部の範囲である。ゴム用軟化剤の使用量が水添スチレン系エラストマー100質量部に対して3,000質量部を越えるとゴム用軟化剤のブリードが激しくなり、射出成形した場合など金型の汚れが発生する。

【0029】本発明の熱可塑性エラストマーベレットは、水添スチレン系エラストマーとゴム用軟化剤および/またはポリプロピレンからなる熱可塑性エラストマー組成物(A)をベレットとし、これに平均粒子径が150μm以下のポリプロピレン微粒子(B)を粉打ちしたものである。

【0030】ポリプロピレンとしては、市販されているホモポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、軟質ポリプロピレン、プロピレンと α -オレフィンの共重合体などのポリプロピレンを任意に用いることができ、1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。熱可塑性エラストマー組成物(A)にポリプロピレンを配合する場合、その配合量は求められる物性に応じて適宜選択することができるが、水添スチレン系エラストマー100質量部に対して10,000質量部以下、より好ましくは5～8,000質量部、特に好ましくは10～6,000質量部の範囲である。10,000質量部を越えると、得られた熱可塑性エラストマー組成物(A)のゴム的性質が失われる場合があり好ましくない。

【0031】熱可塑性エラストマー組成物(A)は、上

記した成分以外に、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、顔料、難燃剤、帯電防止剤、抗菌剤、無機フィラー等の1種または2種以上を含有していてもよい。更には、他の熱可塑性エラストマー、例えば、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリオレフィン系エラストマー；ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸共重合体またはこれらの金属塩、エチレン-環状オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリフェニレンオキサイド、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、PMMAなどの熱可塑性樹脂を添加することも可能である。このような他の熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーを添加する場合、その配合量は、熱可塑性エラストマー組成物（A）100質量部に対して、100質量部以下、より好ましくは50質量部以下である。

【0032】熱可塑性エラストマー組成物（A）を製造する方法としては、従来公知の方法が特に制限なく用いられるが、上記した各成分の均質な組成物を得るために、一軸押出し機、二軸押出し機、バンパリーミキサー、ブラベンダー、オープンロール、ニーダー等の混練機を用いて各構成成分を加熱溶融状態で混練することが好ましい。また、溶融混練する前に、各構成成分をヘンシリミキサー、タンブラーのような混合機を用いてあらかじめドライブレンドし、該混合物を溶融混練することにより均質な熱可塑性エラストマー組成物（A）を得ることができる。次いで、該熱可塑性エラストマー組成物（A）を、ペレット化する。ペレット化は、従来公知の方法を用いて行うことができる。例えば、熱可塑性エラストマー組成物（A）を一軸または二軸押出機からストランド状に押出して水冷または空冷した後、ストランドカッターにより切断する方法；一軸または二軸押出機のダイ部前面に回転刃を設置し、ダイより押出された直後のストランド状の熱可塑性エラストマー組成物（A）を水流中または水中で切断する方法；オープンロール、バンパリーミキサーにより溶融混合した後、ロールによりシート状に成形し、さらに該シートを短冊状にカットした後に、ペレタイザにより立方状ペレットに切断する方法などが挙げられる。

【0033】本発明は、このようにして得られた熱可塑性エラストマー組成物（A）のペレットに平均粒子径が150μm以下のポリプロピレン微粒子（B）を粉打ちしたものである。このようなポリプロピレン微粒子（B）としては、ホモポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、これらにカルボン酸基などを導入して変性したもののなどのポリプロピレンの、平均粒子径が150μm以下のものが挙げられ、例えばクラリアント社より市販されている商品名「セリダスト（cerid

us t）VP6071」（平均粒子径18μm）などを用いることができる。

【0034】また、平均粒子径が150μm以下のポリプロピレン微粒子（B）の配合量は求められる物性に応じて適宜選択することができるが、熱可塑性エラストマー組成物（A）のペレット100質量部に対して0.01～5質量部、より好ましくは0.01～3質量部、特に好ましくは0.01～1質量部の範囲である。平均粒子径が150μm以下のポリプロピレン微粒子の配合量が5質量部を越えると、熱可塑性エラストマー組成物（A）のペレットと平均粒子径が150μm以下のポリプロピレン微粒子（B）との分級が起こる場合もあり、また、透明性を損なう場合がある。一方、0.01質量部を下回ると、十分なブロッキング防止効果が得られない。

【0035】本発明においてブロッキング防止剤として用いられるポリプロピレン微粒子（B）の平均粒子径は150μm以下であり、より好ましくは100μm以下、特に好ましくは50μm以下である。ポリプロピレン微粒子の平均粒子径が150μmを越えるとブロッキング防止効果を発現するための使用量を多くする必要があり、熱可塑性エラストマー組成物（A）のペレットとの分級が起こる。このため、このような熱可塑性エラストマーべレットを用いて成形品を製造すると、物性のばらつきを引き起こすことがあるため好ましくない。

【0036】本発明で、平均粒子径が150μm以下のポリプロピレン微粒子（B）を熱可塑性エラストマー組成物（A）のペレットに対する粉打ちに使用すると、該ペレット間のブロッキング防止特性に優れる。また、該ポリプロピレン微粒子（B）は熱可塑性エラストマー組成物（A）との相溶性が良好であり、粘着性を有さず、従来のブロッキング防止剤である金属セッケンや高級脂肪酸アミドとは異なり、金型汚染を極めて効率的に防止することができる。

【0037】熱可塑性エラストマー組成物（A）のペレットと平均粒子径が150μm以下のポリプロピレン微粒子（B）と混合の方法には特に制限はなく、タンブラー等のミキサーで両者を混合する方法；ポリプロピレン微粒子（B）を界面活性剤の存在下または不存在下に水に分散させた分散液を熱可塑性エラストマー組成物（A）のペレットに接触させる方法；熱可塑性エラストマー組成物（A）を押出機からストランド状に押出して水冷し、ストランドカッターで切断する工程において、冷却水中に前記したポリプロピレン微粒子（B）の分散液を添加する方法などにより行うことができる。

【0038】本発明の熱可塑性エラストマーべレットを溶融成形して得た厚み2mmのシートのヘーズは20%以下、好適には15%以下、特に好適には10%以下である。ペレットのブロッキングのみを防止するには、従来のブロッキング防止剤でも十分であるが、このような

従来のブロッキング防止剤は添加したペレットを用いて製造した製品は透明性が必ずしも満足できるものではなかった。しかしながら、耐熱性、耐候性に優れ、かつ弾性を有し、加工も容易な熱可塑性エラストマーを使用して透明性に優れる部材が得られれば、内容物の確認が求められる分野では好適である。本発明では、特にポリプロピレン微粒子を粉打ちすることで、特に透明性に優れる成形品を製造することもできるのである。

【0039】本発明の第二は、上記記載の熱可塑性エラストマーベレットを溶融成形して得られる成形品である。本発明の熱可塑性エラストマーベレットは、柔軟性、ゴム弾性、耐候性、機械的強度および成形加工性に優れ、配合によっては透明性の優れる熱可塑性エラストマーであり、このペレットを使用して食品用途、日用雑貨用途、玩具・運動用具用途、デスクマットなどの文具用途、自動車内外装用途、土木シート、防水シートなどの土木・建築用途、AV・家電機器用途、OA・事務機器用途、衣料・履物用途、テキスタイル用途、カテーテルや医療機器のガスケット、キャップ類等の医療用途、紙オムツ・生理用品等の衛生用品、化学・鉱工業用資材、包装輸送用資材、農・畜・水産資材等の分野で広く用いることができる。このような成形品は、本発明の熱可塑性エラストマーベレットを、一般的に熱可塑性エラストマーや熱可塑性樹脂に用いられる射出成形機、押出成形機、プレス成形機、真空成形機、ブロー成形機などの成形機により溶融混練し、任意の形状に成形することができる。

【0040】

【実施例】以下、本発明の実施例により具体的に説明する。尚、実施例および比較例中の各測定は、以下の方法により行った。

【0041】(測定方法)

<1>耐ブロッキング試験

耐ブロッキング性は、熱可塑性エラストマー組成物のペレット100gとブロッキング防止剤の所定量をポリエチレン袋に入れて十分攪拌した後、直径6cmの円筒状のプラスチック製容器に移し、500gの荷重を掛けて25°Cで1週間静置させ、その後にプラスチック製容器からペレットを取り出し、ペレットのブロッキングの状態を目視にて観察した。評価は、ブロッキングなしを「○」、一部ブロッキングありを「△」、ブロッキングありを「×」とした。

【0042】<2>透明性

透明性は、射出成形により厚さ2mmのシートを作製し、反射・透過率計(村上色彩技術研究所社製、装置名「HR-100」)によりヘーズを測定した。

【0043】<3>金型汚染

金型汚染の有無は、射出成形機にて透明性評価用のシートを30枚成形した後の金型表面の汚れを目視にて観察して評価し、金型汚染なしを「○」、金型汚染ありを

「×」とした。

【0044】(実施例1)スチレン系エラストマー(クラレ社製、商品名「セブトン4055」、MFR:230°C、荷重2.16kgで0.1g/10分未満)100質量部、ゴム用軟化剤(パラフィン系プロセスオイル)(出光興産社製、商品名「PW-90」)600質量部をタンブラーで混合した後、二軸押出機(37φ、L/D=34)によってシリンダー温度130°Cで溶融混合し、アンダーオーターカッターによりペレットを製造した。得られたペレット100質量部に対してブロッキング防止剤として平均粒子径18μmのポリプロピレン微粒子(クラリアント社製、商品名「セリダスト(ceridust)VP6071」)を0.3質量%粉打ちし、熱可塑性エラストマーベレットを調製した。

【0045】得られたペレットについて耐ブロッキング試験を実施した。次に、射出成形機により、シリンダー温度140°C、金型温度40°Cで厚さ2mmのシートを作製し、ヘーズを測定した。また、射出成形後の金型の汚れを目視にて観察した。耐ブロッキング試験、ヘーズ測定結果および金型汚染の評価結果を表1に示す。

【0046】(実施例2)スチレン系エラストマー(クラレ社製、商品名「セブトン4033」、MFR:230°C、荷重2.16kgで0.1g/10分未満)100質量部、ポリプロピレン(グランドポリマー社製、商品名「J226F」、ランダムタイプ、MI=20g/10min)15質量部、ゴム用軟化剤(パラフィン系プロセスオイル)(出光興産社製、商品名「PW-90」)80質量部をタンブラーによって混合した後、二軸押出機(37φ、L/D=34)によりシリンダー温度230°Cで溶融混合し、ストランドカットして得たペレット100質量部に対して、ブロッキング防止剤として平均粒子径18μmのポリプロピレン微粒子(クラリアント社製、商品名「セリダスト(ceridust)VP6071」)を0.3質量%粉打ちし、熱可塑性エラストマーベレットを得た。

【0047】得られたペレットについて耐ブロッキング試験を実施した。次に、射出成形機により、シリンダー温度230°C、金型温度40°Cで厚さ2mmのシートを作製し、ヘーズを測定した。また、射出成形後の金型の汚れを目視にて観察した。耐ブロッキング試験、ヘーズ測定結果および金型汚染の評価結果を表1に示す。

【0048】(比較例1)ブロッキング防止剤を使用しない以外は実施例1と同様に熱可塑性エラストマーベレットを調製し、耐ブロッキング試験、ヘーズ測定および金型汚染の評価を行った。結果を表2に示す。

【0049】(比較例2)ブロッキング防止剤を使用しない以外は実施例2と同様に熱可塑性エラストマーベレットを調製し、耐ブロッキング試験、ヘーズ測定および金型汚染の評価を行った。結果を表2に示す。

【0050】(比較例3)ブロッキング防止剤として、

平均粒子径0.8μmのタルクを使用した以外は実施例1と同様に熱可塑性エラストマーベレットを調製し、耐ブロッキング試験、ヘーズ測定および金型汚染の評価を行った。結果を表2に示す。

【0051】(比較例4) ブロッキング防止剤として平均粒子径1.6μmのシリカを使用した以外は実施例1と同様に熱可塑性エラストマーベレットを調製し、耐ブロッキング試験、ヘーズ測定および金型汚染の評価を行った。結果を表2に示す。

【0052】(比較例5) ブロッキング防止剤として粒子径7.5μm以下のステアリン酸カルシウムを使用した以外は実施例1と同様に熱可塑性エラストマーベレットを調製し、耐ブロッキング試験、ヘーズ測定および金型汚染の評価を行った。結果を表2に示す。

10 * 【0053】(比較例6) ブロッキング防止剤として平均粒子径11μmのポリエチレン微粒子を使用した以外は実施例1と同様に熱可塑性エラストマーベレットを調製し、耐ブロッキング試験、ヘーズ測定および金型汚染の評価を行った。結果を表2に示す。

【0054】(比較例7) ブロッキング防止剤として粒子径7.5μm以下のエチレンビスステアリルアミド(EBS)を使用した以外は実施例1と同様に熱可塑性エラストマーベレットを調製し、耐ブロッキング試験、ヘーズ測定および金型汚染の評価を行った。結果を表2に示す。

【0055】

【表1】

*

	実施例1	実施例2
ブロッキング防止剤	ポリプロピレン微粒子	ポリプロピレン微粒子
耐ブロッキング性	○	○
金型汚染の有無	○	○
ヘーズ(%)	3.3	6.3

【0056】

※※【表2】

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
ブロッキング防止剤	なし	なし	タルク	シリカ	ステアリン酸カルシウム	ポリプロピレン 微粒子	EBS
耐ブロッキング性	×	×	×	△	△	○	○
金型汚染の有無	○	○	○	○	×	○	×
ヘーズ(%)	3.5	6.3	29.1	18.0	20.1	21.5	23.3

(結果) 実施例と比較例における表1および2に示す結果から、本発明の熱可塑性エラストマーベレットは、ベレットの耐ブロッキング性に優れ、しかも該ベレットを使用して得たフィルムは、透明性にも優れ、かつ金型汚染もみられなかった。

【0057】

【発明の効果】 本発明によれば、水添スチレン系エラストマーにゴム用軟化剤および/またはポリプロピレンを★

★配合して得た熱可塑性エラストマー組成物のベレットに平均粒子径が150μm以下のポリプロピレン微粒子を粉打ちすることで、該ベレットのブロッキングを効果的に防止することができる。しかも、このようにポリプロピレン微粒子を粉打ちすると、射出成形した場合にも金型汚染を防止することができる。また、該ベレットを用いた成形品は透明性に優れる。

フロントページの続き

(72)発明者 和田 功一

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会社クラレ内

(72)発明者 石井 正雄

大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内

F ターム(参考) 4F070 AA15 AA18 AA63 DA58 DB08

DC02 DC06

4F071 AA20 AA22 AA71 AA75 AF06

AF28 BA01 BB03 BB05 BB06

BB09 BB13

4J002 AC111 AE002 BB122 BB142

BP011